

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-179993

(P2002-179993A)

(43) 公開日 平成14年6月26日 (2002.6.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
C 09 D 163/00		C 09 D 163/00	2 H 0 4 8
C 08 G 59/24		C 08 G 59/24	2 H 0 9 1
C 08 K 3/36		C 08 K 3/36	2 K 0 0 9
C 08 L 63/00		C 08 L 63/00	C 4 J 0 0 2
C 09 D 7/12		C 09 D 7/12	4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-380422(P2000-380422)

(22) 出願日 平成12年12月14日 (2000.12.14)

(71) 出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都品川区西五反田七丁目21番11号

(72) 発明者 風間 伸吾

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料開発センター内

(72) 発明者 佐々木 健了

千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料開発センター内

(74) 代理人 100082739

弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カラーフィルター保護膜用組成物及びカラーフィルターの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒子状異物等による品位低下の少ないLCDカラーフィルター及び粒子状異物の周囲での膜厚の不均一領域が減少した保護膜用組成物を供給する。

【解決手段】 重量平均分子量(Mw)が5000以下であり、1分子中に含まれるエポキシ基が2個以上であるエポキシ樹脂(A)、最大粒子径が3μm以下で平均粒子径が500nm以下であるシリカ粒子(B)及び硬化剤

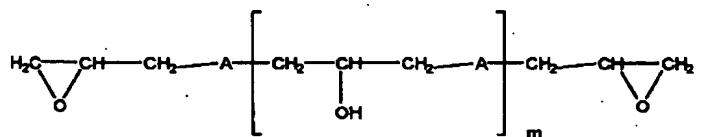
(C)を必須成分として含有し、かつ、シリカ粒子の含有量が固形分の5~60wt%である樹脂組成物であって、直径5μmの球状粒子が存在するカラーフィルター上に硬化後の膜厚が0.5~3μmとなるように塗布した際に、球状粒子周囲に生じる膜厚が不均一な部分で観察されるニュートンリングの最外周の直径が60μm以下となる特性を有するカラーフィルター保護膜用組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量( $M_w$ )が5000以下であり、1分子中に含まれるエポキシ基が2個以上であるエポキシ樹脂(A)、最大粒子径が3μm以下で平均粒子径が500nm以下であるシリカ粒子(B)、及び硬化剤(C)を必須成分として含有し、かつ、当該シリカ粒子の含有量が固体分の5~60wt%である樹脂組成物であって、直径5μmの球状粒子が存在するカラーフィルタ

ー上に硬化後の膜厚が0.5~3μmとなるように塗布した際に、球状粒子周囲に生じる膜厚が不均一な部分で観察されるニュートンリングの最外周の直径が60μm以下となる特性を有することを特徴とするカラーフィルター保護膜用組成物。

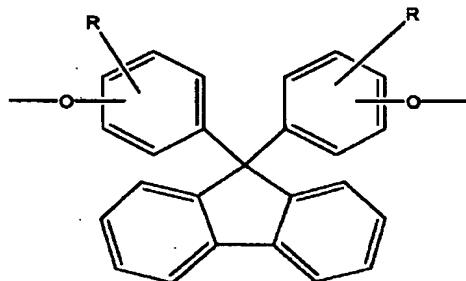
【請求項2】 エポキシ樹脂中に、下記一般式(1)【化1】



(1)

(但し、式(1)において、Aは下記式(2)で示される基を示し、mは0~9の整数を示す)

【化2】



(2)

(但し、Rは水素又はアルキル基を示す)で表されるフルオレン骨格を有するエポキシ樹脂が5~90wt%含有されている請求項1記載のカラーフィルター保護膜用組成物。

【請求項3】 カラーフィルター上に、請求項1又は2に記載のカラーフィルター保護膜用組成物を塗布し、これを硬化させ、厚さ0.5~3μmの範囲のカラーフィルター保護膜を形成することを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラーフィルター保護膜用組成物及びこれを用いたカラーフィルターの製造方法に関するものであり、詳しくは、シリカ微粒子を含むLCDカラーフィルター保護膜用材料とこれを保護膜材として適用したカラーフィルターの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】液晶ディスプレイ(LCD)用のカラーフィルター保護膜には、下地のカラーインキ画素、ブラックマトリックスで生じる表面の段差を平坦化する作用を有しており、LCD用の保護膜に供することができる。しかし、カラーフィルター上に高さ数μm程度の異物等が存在すると、その異物等の周囲に保護膜組成物がなだらかに広がり、裾の直径が数10~100数十μmに及ぶ平べったい円錐状の硬化物を形成するものがあった。この部分は、保護膜の膜厚が所定より厚く、ナトリウムランプ下で干渉縞(ニュートンリング)として観察される。この様な保護膜の膜厚の不均一箇所は、LCDパネルにおいて表示不良を引き起こすことが懸念されている。

ルガノアルコキシランの加水分解物、部分分解物を含有する保護膜形成用組成物が開示されている。また、特公平8-30167号公報には、加水分解性基を有するケイ素原子を含有するアミド酸化合物、イミド化合物、ジシラザン化合物を含有する硬化性組成物が開示されている。更に、特開平4-345608号公報には、ビスフェノールフルオレン骨格を有する化合物を含むカラーフィルター用材料及びその硬化物が開示されている。また、エポキシ化合物とエポキシ硬化剤とを含む組成物も特開平9-328534号公報で知られている。

【0003】これらの組成物は、下地のカラーインキ画素、ブラックマトリックスで生じる表面の段差を平坦化する作用を有しており、LCD用の保護膜に供することができる。しかし、カラーフィルター上に高さ数μm程度の異物等が存在すると、その異物等の周囲に保護膜組成物がなだらかに広がり、裾の直径が数10~100数十μmに及ぶ平べったい円錐状の硬化物を形成するものがあった。この部分は、保護膜の膜厚が所定より厚く、ナトリウムランプ下で干渉縞(ニュートンリング)として観察される。この様な保護膜の膜厚の不均一箇所は、LCDパネルにおいて表示不良を引き起こすことが懸念されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、異物等の周囲で生じる保護膜の膜厚が不均一な領域を低減す

るカラーフィルター保護膜用組成物及びこれを保護膜材として適用したカラーフィルターの製造方法を提供することである。

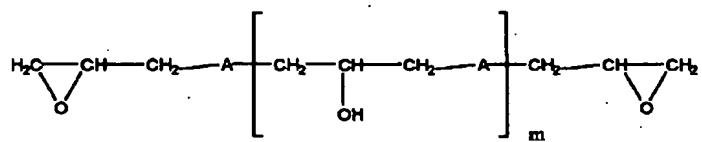
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、組成物を形成するエポキシ樹脂に特定のものを用い、これに微粒子のシリカ粒子を含有させることで、異物等の周囲で生じる保護膜の膜厚が不均一な領域が著しく改良されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、重量平均分子量( $M_w$ )が5000以下であり、1分子中に含まれるエポキシ基

が2個以上であるエポキシ樹脂(A)と平均粒子径が500nm以下であるシリカ粒子(B)を必須成分として含有し、かつ、当該シリカ粒子の含有量が固体分の5~60wt%である樹脂組成物であって、直径5μmの球状粒子が存在するカラーフィルター上に膜厚0.5~3μmで塗布した際に、球状粒子周囲に生じる膜厚が不均一な部分で観察されるニュートンリングの最外周の直径が60μm以下となる特性を有するカラーフィルター保護膜用組成物に関するものである。また、本発明は、このカラーフィルター保護膜用組成物のエポキシ樹脂中に、下記一般式(1)

【化3】

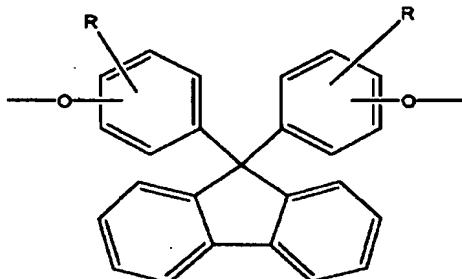


(1)

(但し、式(1)において、Aは下記式(2)で示される基を示す。また、mは0~9の整数を示すが、好まし

くは平均が0~1の数である)

【化4】



(2)

(但し、Rは水素又はアルキル基を示す)で表されるフルオレン骨格を有するエポキシ樹脂が5~90wt%含有されているカラーフィルター保護膜用組成物である。

【0007】更に、本発明は、カラーフィルター上に、請求項1又は2記載のカラーフィルター保護膜用組成物を塗布し、これを硬化させ、厚さ0.5~3μmの範囲のカラーフィルター保護膜を形成することを特徴とするカラーフィルターの製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の必須成分である重量平均分子量( $M_w$ )が5000以下であり、1分子中に含まれるエポキシ基が2個以上であるエポキシ樹脂(A)は、広く一般に知られるエポキシ樹脂から選択すれば良い。例えば、新保正樹縞、エポキシ樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社刊(昭和62年)等に記されたエポキシ樹脂から選択することができる。具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等を挙げることができ、これらを、2種類以上を混合して使用してもよい。なお、

本発明でエポキシ樹脂というときは、エポキシ化合物をも包含するものである。

【0009】重量平均分子量( $M_w$ )が5000以下であるエポキシ樹脂は、カラーフィルター保護膜用組成物に優れた平坦化性を付与する目的で有利に用いられるが、一方で異物周囲で生じる保護膜の膜厚が不均一である領域が大きい傾向が有る。このような重量平均分子量( $M_w$ )が5000以下であるエポキシ樹脂に特定のシリカ粒子を添加することで、保護膜の膜厚が不均一である領域を低減する効果が発現される。本発明の保護膜の膜厚が不均一である領域を低減する効果は、重量平均分子量( $M_w$ )が5000以下のエポキシ樹脂を含む系で認められるが、好ましい効果を認める重量平均分子量( $M_w$ )は4000以下であり、より好ましい効果を認める重量平均分子量( $M_w$ )は3000以下である。

【0010】重量平均分子量( $M_w$ )が5000以下であり、1分子中に含まれるエポキシ基が2個以上であるエポキシ樹脂は、全エポキシ樹脂に対して50wt%以上が必要である。好ましくは70wt%以上であり、より好ましくは80wt%以上である。なお、1分子中に含まれるエポキシ基が2個以上であるエポキシ樹脂を2種

類以上使用する場合は、その平均として重量平均分子量が5000以下となればよい。しかし、エポキシ基を1つだけ含むものはエポキシ樹脂Aとしては計算しない。

【0011】本発明に用いるエポキシ樹脂は、上記したものであれば特に制限されないが、本発明の効果である異物周囲に発生する膜厚が不均一な領域を低減する効果と他のカラーフィルターに求められる特性との関係から上記一般式(1)で表されるフルオレン骨格を有するエポキシ樹脂(以下、カルドエポキシ樹脂ともいいう)であることが好ましい。かかるエポキシ樹脂は、特開昭63-218725号公報等に開示されており、ビスフェノールフルオレンとエピクロルヒドリンの反応で得ることができる。

【0012】カルドエポキシ樹脂はシリカ粒子と共存することで、異物周囲に発生する膜厚が不均一な領域を低減する効果を有利に発現する。ここで、異物周囲に発生する膜厚が不均一な領域を低減する為に必要なカルドエポキシの含有量は、全エポキシ樹脂の5wt%以上である。好ましくは全エポキシ樹脂の10wt%以上であり、より好ましくは20wt%以上である。異物周囲に発生する膜厚が不均一な領域を低減する観点からは含有量の制限は見当たらないが、カルドエポキシ樹脂の含有量が90wt%より多いとその嵩高い構造から未反応のエポキシ基が残存する傾向がある。従って、得られた保護膜に優れた耐熱性や表面硬度を付与する為に90wt%以下で用いられる。硬化性の観点からは、好ましくは70wt%以下である。

【0013】種類の異なる複数のエポキシ樹脂を混合して用いる場合は、未反応のエポキシ基が残らない組合わせのエポキシ樹脂を用いることが好ましい。つまり、反応性が大きく異なるエポキシ樹脂を用いると、反応性が高いエポキシ基が優先的に反応し、反応性が低いエポキシ基が未反応で残ることがあり、未反応で残るエポキシ基が多いと耐熱性が低下するおそれがある。

【0014】本発明の組成物には、エポキシ樹脂の硬化剤を配合することが必要である。この場合、エポキシ樹脂の硬化剤保護膜に透明性を付与する目的で、酸及び酸無水物系硬化剤を用いることが好ましい。酸及び酸無水物系硬化剤は、広く一般に用いられるもので良く、例えば前述した成書(新保正樹編、エポキシ樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社刊(昭和62年)に記載されている。具体的には、例えば、無水トリメリット酸、無水ビロメリット酸、無水フタル酸等を上げることができる。

【0015】酸及び酸無水物を硬化剤として使用する場合のエポキシ樹脂との割合は、得られる保護膜の硬度、耐熱性、耐薬品性等の物性が要求特性を満たすように、それぞれの化合物が有するエポキシ基とカルボキシル基の比率で選択される。ここで、比率の計算は、例えば、酸又は酸無水物硬化剤1分子中のカルボキシル基数(酸無水物の場合は、1つの酸無水物基が2つのカルボキシ

ル基を生じるとして計算)がn個、エポキシ化合物1分子中のエポキシ基の数がm個であるとすると、それぞれの化合物1モルあたり、n当量のカルボキシル基、m当量のエポキシ基を有するとして計算される。耐熱性に着目すると、カルボキシル基/エポキシ基の当量比が、0.4~1.4、好ましくは、0.6~1.2、より好ましくは、0.8~1.0となるようにエポキシ樹脂と酸及び酸無水物硬化剤を配合することがよい。当量比が0.4より小さく、得られる硬化物の耐熱性が低く、更にガラス基板との密着性が低い等の問題が生じ、逆に、1.4より大きいと得られる硬化物の耐熱性が低い等の問題が生じる。その他の特性についても、カルボキシル基/エポキシ基の当量比を、0.4~1.4、好ましくは、0.6~1.2の範囲とすることがよい。

【0016】エポキシ樹脂と酸及び酸無水物硬化剤の反応を促進する目的で硬化触媒を用いることができる。但し、エポキシ樹脂と硬化剤を混合して1つの樹脂溶液として使用する場合は、保存安定性を十分に考慮する必要がある。触媒の添加量は、エポキシ樹脂と硬化剤の合計100重量部に対して、触媒の有効成分が通常0.01~5重量部の範囲で選ばれる。なお、これらの重量計算においては、エポキシ樹脂、硬化剤に溶媒等が含まれる場合は、溶媒等は重量計算に含めない。本発明の保護膜組成物は、保存安定性を向上させる目的で、エポキシ樹脂と硬化剤を2液に分けて使用することが可能である。

【0017】引き続き、本発明のもう一つの必須成分であるシリカ粒子(B)について説明する。本発明の必須成分であるシリカ粒子は、平均粒子径が500nm以下のシリカ微粒子を広く用いることができ、コロイダル・シリカ(別名:シリカゾル、製造業者:旭電化、触媒化成、日産化学、日本化学)、超微粒子状無水シリカ(商品名:アエロジル、製造業者:日本アエロジル)として市販されているものを使用することができる。但し、超微粒子状無水シリカは、保護膜組成物に添加する際に、分散機等で微分散化処理を施すことが好ましい。その点で、コロイダル・シリカ(別名:シリカゾル)は、無水ケイ酸の超微粒子をコロイド溶液として利用し易く安定な状態にしたもので、コロイド溶液を保護膜組成物に添加すれば良く簡便に用いることができ好ましく用いられる。

【0018】本発明におけるシリカ粒子の平均粒子径は、500nm以下であることが必要である。平均粒子径が500nmより大きいシリカ粒子を用いると、塗膜表面に凹凸が生じ、その結果、平滑性が良好な保護膜を得ることができない。得られた保護膜の表面形状を平滑に保つために、シリカ粒子の平均粒子径は好ましくは100nm以下であり、より好ましくは、20nm以下である。また、シリカ粒子の最大粒子径は3μm以下であることが必要である。最大粒子径が3μmより大きくなると保護膜とした場合の平滑性が損なわれるおそれがある。な

お、上記平均粒子径を満たすものであっても、1000 nm以上の粒子含有率が10%以下であることがよい。

【0019】シリカゾルの分散媒は、無水ケイ酸の超微粒子が安定なコロイド溶液として存在できることと溶媒であることに加えて、保護膜組成物に混合した際に析出物を発生させないことが好ましい。この様な分散媒は、例えば、メタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチレングリコール-モノノ-プロピルエーテル、ジメチルアセトアミド、キシレン、n-ブタノール、メチルイソブチルケトンを挙げることができる。

【0020】異物等の周囲に発生する膜厚が不均一な領域を低減するために必要なシリカ粒子の含有量は、保護膜組成物の固形分の5~60wt%である。ここで、5wt%より少ないと十分な改善効果を得ることが出来ず、逆に60wt%より多いと得られた保護膜の耐薬品性、耐熱性等の諸物性が低下する。この様な観点から好ましいシリカ粒子の量は、10~50wt%であり、より好ましくは20~40wt%である。

【0021】ここで固形分とは、概ね固体分及び樹脂形成分の合計量をいい、組成物を硬化、乾燥後に固形分として残存するものをいう。具体的には、保護膜組成物を160°Cで2時間保持した時に残存する固形成分のことであり、主成分はエポキシ樹脂、硬化剤等の樹脂成分とシリカ粒子である。保護膜組成物中に占める固形分の割合は、保護膜組成物を160°Cで2時間保持する前後の重量を測定することで求めることができる。

$$\text{固形分(wt\%)} = \frac{\text{熱処理後の重量}}{\text{熱処理前の重量}} \times 100$$

【0022】本発明のカラーフィルター保護膜用組成物は、スピンドルコーター、ロールコーター、バーコーター等の塗布装置を用いて塗布する目的で、必要な粘度に調整するための溶媒を用いる。溶媒は、組成物中に含まれるシリカゾルの分散媒と良好に混ざり合うこと、エポキシ樹脂、硬化剤を良好に溶解すること、蒸発ムラ等がない平滑平坦な塗膜を与え、加えて良好な保存安定性を与える溶媒であることが好ましい。このような溶媒として、エーテル系溶媒、アセタール系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒等を挙げることができる。組成物の固形分濃度は、用いる塗布装置と目的とする塗膜の厚さに合わせて、溶解させるべき各成分が安定に溶解する範囲で任意に調整できる。

【0023】本発明における、カラーフィルター保護膜用組成物の好ましい組成範囲は、固形分中、エポキシ樹脂(A)10~90重量%、シリカ粒子(B)5~60重量%、硬化剤(C)5~25重量%、他の添加剤0~5重量%である。また、カラーフィルター保護膜用組成物はこれら固形分を溶媒に分散させたものでもよく、その場合、固形分100重量部に対し、溶媒は100~500重量部用いることが好ましい。

【0024】本発明においては、保護膜用組成物に要求

される物性を改善する目的で、必要な添加物を組成物中に含有させることができる。添加物としては、ガラス基板との密着性を向上させるシランカップリング剤、溶媒の蒸発ムラを無くし塗膜の平滑・平坦性を向上させるシリコン系あるいはフッ素系の界面活性剤、組成物の保存安定性を向上させるビニルエーテル化合物等がある。ここでビニルエーテル化合物は、保存時の蒸発を防止する目的で、その沸点は40°C以上であることが好ましい。その他、樹脂類等の各種有機化合物、無機化合物等も必要により配合することができる。

【0025】本発明のカラーフィルター保護膜用組成物は、直径5μmの球状粒子が存在するカラーフィルター上に膜厚0.5~3μmで塗布した際に、球状粒子周囲に生じる膜厚が不均一な部分で観察されるニュートンリングの最外周の直径が60μm以下となる特性を有する。本発明でいう、ニュートンリングとは、ナトリウムランプ下で干涉縞(ニュートンリング)として観察されるものであり、偏光顕微鏡により見ることができる。この部分は、膜厚ムラがある部分、すなわち膜厚の不均一箇所に発生しやすい

【0026】次に、本発明のカラーフィルターの製造方法について説明する。本発明のカラーフィルターの製造方法によりカラーフィルターを製造するにあたっては、まず、基板上に各色のインキ、ブラックレジスト等の層が所定のパターンで設けられたカラーフィルター基材を準備する。このカラーフィルター基材は、公知の方法で準備することができる。その後、カラーフィルター基材上にカラーフィルター保護膜用組成物を塗布するが、この場合用いられる組成物は、重量平均分子量(Mw)が500以下であり、1分子中に含まれるエポキシ基が2個以上であるエポキシ樹脂(A)と平均粒子径が500ナノメートル以下であるシリカ粒子(B)を必須成分として含有し、かつ、当該シリカ粒子の含有量が固形分の5~60wt%である樹脂組成物であって、直径5μmの球状粒子が存在するカラーフィルター上に膜厚0.5~3μmで塗布した際に、球状粒子周囲に生じる膜厚が不均一な部分で観察されるニュートンリングの最外周の直径が60μm以下となる特性を有するものであることが必要である。組成物がこの要件を満たしていないとカラーフィルター上に微細な異物等が存在した場合、その周囲に観察されるニュートンリングが目立ちやすくなりカラーフィルターとしての価値が低下する。

【0027】カラーフィルター基材上に塗布された保護膜は、通常、予備乾燥により溶媒を除去した後、熱処理により硬化される。この硬化処理方法は、カラーフィルター保護膜の通常の製造プロセスに従えばよく、限定されない。好ましい態様としては、120°C以下の温度で溶媒を十分に除去し、塗膜をタックフリーとした後(プレーベーク)、150~240°Cの範囲の温度で5~60分間程度で加熱することで硬化を完了させる(ポストベ

ーク)方法である。ここで、プレベーク温度は、120℃より高いと平坦化性が低下する場合があり、好ましくは100℃以下である。ポストベーク温度は、150℃より低い温度では得られる保護膜の耐熱性が不十分となる場合があり、好ましくは180℃以上であり、より好ましくは200℃以上である。ポストベーク時間は、ポストベーク温度に依存するが、例えば、ポストベーク温度が200℃の場合は15分以上が好ましく、より好ましくは30分以上である。ポストベークは、1つの温度で硬化を完了させてもよいが、平坦化性をより向上させるには、多段ベークを用いることが好ましい。ここで、多段ベークとは、異なる2つ以上の温度で硬化を行うことであり、例えば、150℃で硬化後に、200℃で硬化を完了させる(2段ベーク)ことをいう。

【0028】本発明の製造方法により製造されたカラーフィルター保護膜は、その厚さが0.5~3μmの範囲にあることが必要である。この場合の厚さは、硬化後の厚さを意味する。膜厚が0.5μm以下であると本発明の効果が小さく、膜厚が3μm以上だと、必要以上に本発明の組成物を要することになり好ましくなく、また、ニュートンリング自体が発生しにくいので本発明の効果は見られない。

【0029】通常、カラーフィルターの製造工程においては、異物等が混入しないように管理がされているが、完全に除去できるものではない。この場合、異物周囲にニュートンリングが観察されるが、用いられる保護膜用組成物によってはこのニュートンリングが目立ちやすくなる。本発明の保護膜付カラーフィルターの製造方法においては、保護膜用組成物に前記した特定の特性を有するものを用い、これをカラーフィルター上に塗布し、硬化後の膜厚を制御することにより、カラーフィルター保護膜表面が平坦かつ平滑な保護膜を有するカラーフィルターを得ることができる。また、本発明の製造方法で使用される組成物中のエポキシ樹脂に上記一般式(1)のエポキシ樹脂を用いることにより、密着性、耐薬品性、透明性、表面硬度が良好で、かつ表面平坦性(平滑)を有する保護膜付カラーフィルターとすることができます。

### 【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を、更に詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中、別段の断りがない限り、部は重量部を表し、%は重量%を表す。また、評価用保護膜の作成及び異物周囲に生じる保護膜の膜厚分布ムラの評価は別段の断りがない限り、以下の方法による。

【0031】(異物付きシリコンウエハーの作成) 直径5.5μmのアクリルビーズ(商品名:ミクロバール、積水化学製)をメタノールに分散し、その溶液をシリコンウエハーにスピンドルで塗布した。シリコンウエハーを80℃に設定したホットプレートに載せ、溶媒を蒸発させて、アクリルビーズがシリコンウエハー上に点

在した異物付きシリコンウエハーを得た。

【0032】(評価用保護膜の作成) ポストベーク後の膜厚が1.4±0.05μmとなるスピンドル条件でカラーフィルター保護膜用組成物を上述の異物付きシリコンウエハーに塗布し、80℃、10分で溶媒を発させた後、ポストベーク200℃、60分で硬化させ、保護膜を作成した。

【0033】(膜厚分布ムラの評価) 保護膜作成後のシリコンウエハーにおいて、アクリルビーズの周囲は、アクリルビーズを中心に保護膜が円錐状に盛上った形状となる。このサンプルを偏光顕微鏡(×200倍)で観察すると、アクリルビーズの周囲に同心円状にニュートンリングが観察される。このニュートンリングは膜厚ムラがある箇所で光の干渉により発生している。膜厚分布ムラの評価として、ニュートンリングの最外周の直径を測定した。最外周の直径が大きい場合、膜厚ムラの領域が大きいと判断できる。逆に小さい場合は膜厚ムラの領域が小さいと判断できる。検証のため、サンプルを触針式の表面粗さ計でその表面形状を観察した。その結果、ニュートンリングの最外周の直径と円錐状盛上りの底辺の長さが一致した。

【0034】(表面平滑性) 保護膜作成後のシリコンウエハーを光学顕微鏡で観察し、保護膜の表面に凹凸を認めない状態を「良」、逆に表面に凹凸を認め保護膜として作用しないものを「不良」とした。

【0035】(密着性試験) 前述した評価用保護膜の作成方法に従って、SiO<sub>2</sub>をコーティングされたガラス板(市販品)に保護膜(塗膜)を作成した。塗膜に少なくとも100個の基盤目を作るようクロスカットを入れて、次いでセロハンテープを用いてピーリング試験(クロスカット試験)を行ない、基盤目の剥離の状態を目視によって評価した。

### 【0036】参考例1

サンプル瓶(200ml)にテフロン(登録商標)被覆した回転子を入れ、マグネットスターラーに設置した。シクロヘキサン32g、ジエチレンジコールジメチルエーテル38gをサンプル瓶に入れた。攪拌しながら、前記一般式(1)で表されるカルドエポキシ樹脂:ESF-300(MW:約470、2官能、新日鐵化学社製)13g、脂環式多官能エポキシ樹脂:EHPE3150(MW:約2240、15官能、ダイセル化学工業社製)7g、脂環式エポキシ樹脂:セロキサイド2021P(MW:約250、2官能、ダイセル化学工業社製)5gを加え、完全に溶解させた。引き続き、酸無水物:無水トリメリット酸を5.4g加え、十分に攪拌溶解した後に、シランカップリング剤(チッソ社製S-510)1.2g、界面活性剤(住友スリーエム社製:フローラードFC-430)0.11gを加えて十分に攪拌した。これをろ過して、カラーフィルター保護膜用組成物(S-1)を得た。この組成物中のエポキシ樹脂は、重量平均

分子量MWが5000以下のものが100wt%である。得られた保護膜用組成物(S-1)を用いて、前述の評価方法に従い、異物付きシリコンウエハー上に保護膜を形成した。得られた保護膜の異物周囲に発生するニュートンリングの最外周の直径を測定した。また、表面の平滑性を調べた。表1に結果を示す。

#### 【0037】実施例1

参考例1に記載された方法で作成した組成物(S-1)100gに、オルガノシリカゾル；NPC-ST-30(日産化学製、平均粒子径13nm、固形分30wt%)を100g加え十分に攪拌後、これを約0.2μmのフィルターでろ過して、目的のカラーフィルター保護膜用組成物(V-1)を得た。得られた保護膜用組成物(V-1)を用いて、前述の評価方法に従い、異物付きシリコンウエハー上に保護膜を形成した。得られた保護膜の異物周囲のニュートンリングの最外周の直径を測定した。また、表面の平滑性を調べた。表1に測定結果を示す。シリカ粒子を未添加の保護膜組成物(S-1)に比較してニュートンリングが小さいことが確認される。また、表面平滑性はシリカ粒子を未添加の保護膜組成物(S-1)と同等であることが確認される。

#### 【0038】実施例2

実施例1で得られた保護膜用組成物(V-1)を用いて、前述した保護膜の作成方法に従い、SiO<sub>2</sub>がコーティングされたガラス板(セントラル硝子社製)上に塗膜を形成した。得られた塗膜について前述の方法に従い、密着性試験を実施したところ、基盤目の剥離は皆無であり、密着性に優れることが確認された。また、得られた塗膜を40℃のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に10分間浸漬後、密着性試験を行なった。基盤目の剥離は皆無であり、耐薬品性に優れることが確認された。更に、得られた塗膜の400nmでの分光透過率は95%以上であり、透明性に優れることが確認された。そして、得られた塗膜の表面硬度は、鉛筆硬度で3Hであった。以上から、保護膜用組成物(V-1)を用いて作成した塗膜が保護膜材料に要求される密着性、耐薬品性、透明性、表面硬度を有することが確認される。

#### 【0039】実施例3～5

実施例1に記載された方法に従い、シリカ粒子を含まない組成物(S-1)に、表1に示すシリカ粒子を表記載の含有量となる様に加えて、保護膜組成物(V-2～V-4)を得た。得られた保護膜用組成物(V-2～V-4)を用いて、前述の評価方法に従い、異物付きシリコンウエハー上に保護膜を形成した。得られた保護膜の異物周囲のニュートンリングの最外周の直径を測定した。また、表面の平滑性を調べた。表1に測定結果を示す。シリカ粒子を未添加の保護膜組成物(S-1)に比較してニュートンリングが小さいことが確認される。

#### 【0040】実施例6

参考例1に記載された方法に従い、シクロヘキサン3

2g、ジエチレングリコールジメチルエーテル38gをサンプル瓶に入れた。攪拌しながら、カルドエポキシ樹脂；ESF-300(新日鐵化学社製)1.3g、脂環式多官能エポキシ樹脂；EHPE3150(ダイセル化学工業社製)14g、脂環式エポキシ樹脂；セロキサイド2021P(ダイセル化学工業社製)10gを加え、完全に溶解させた。引き続き、酸無水物；無水トリメリット酸を6.7g加え、十分に攪拌溶解した後に、シランカップリング剤(チッソ社製S-510)1.2g、界面活性剤(住友スリーエム社製；フローラードFC-430)0.11gを加えて十分に攪拌して、保護膜用組成物(S-3)を得た。引き続き、実施例1に記載の方法に従い、作成した組成物(S-3)100gに、オルガノシリカゾル；NPC-ST-30(日産化学製、平均粒子径13nm、固形分30wt%)を50g加え十分に攪拌後、これをろ過して、目的のカラーフィルター保護膜用組成物(V-5)を得た。得られた保護膜用組成物(V-5)を用いて、前述の評価方法に従い、異物付きシリコンウエハー上に保護膜を形成した。得られた保護膜の異物周囲のニュートンリングの最外周の直径を測定した。また、表面の平滑性を調べた。表1に測定結果を示す。ニュートンリングが小さいこと、表面平滑性が良好であることが確認される。

#### 【0041】比較例1

実施例1の方法に従い、保護膜組成物(S-1)に平均粒子径が600nmのシリカ粒子(商品名：AdmaFine S0-25R、龍森製)を加え、表1に示す保護膜組成物(R-1)を作成した。得られた組成物(R-1)を用い、前述の評価方法に従い、異物付きシリコンウエハー上に保護膜を形成した。しかし、得られた保護膜の表面は凹凸が多く粗で、保護膜に要求される平滑性に欠けていた。

#### 【0042】参考例2

参考例1に従い、サンプル瓶(200ml)にテフロン被覆した回転子を入れ、マグネットスターラーに設置した。シクロヘキサン32g、ジエチレングリコールジメチルエーテル24gをサンプル瓶に入れた。攪拌しながら、ビスフェノールA型エポキシ樹脂；YD-020(MW；約1万、東都化成社製、ブチルカルビトール40%溶液)を固形分換算で14g(40%溶液で36g、その際のブチルカルビトール22g)、脂環式多官能エポキシ樹脂；EHPE3150(MW；2240、15官能、ダイセル化学工業社製)7g、を加え、完全に溶解させた。引き続き、酸無水物；無水トリメリット酸を1.7g加え、十分に攪拌溶解した後に、シランカップリング剤(チッソ社製S-510)1.2g、界面活性剤(住友スリーエム社製；フローラードFC-430)0.11gを加えて十分に攪拌した。これをろ過して、カラーフィルター保護膜用組成物(S-2)を得た。この組成物は、重量平均分子量MWが5000以下のエポキシ樹脂を33wt%を含有しており、2種類のエポキシ樹脂の

重量平均分子量MWは、約7000と計算される。得られた保護膜用組成物(S-2)を用いて、前述の評価方法に従い、異物付きシリコンウエハー上に保護膜を形成した。得られた保護膜の異物周囲のニュートンリングの最外周の直径を測定した。また、表面の平滑性を調べた。表1に結果を示す。

#### 【0043】比較例2

参考例2に記載された方法で作成した組成物(S-2)100gに、オルガノシリカゾル；NPC-ST-30(日産化学製、平均粒子径13nm、固形分30wt%)を50g加え十分に攪拌後、これをろ過して、目的のカラーフィルター保護膜用組成物(R-2)を得た。組成物(R-2)は、シリカ粒子を含有するが、重量平均分子量MWが5000以下のエポキシ樹脂の含有量は33wt%である。得られた保護膜用組成物(R-2)を用いて、前述の評価方法に従い、異物付きシリコンウエハー上に保護膜を形成した。得られた保護膜の異物周囲のニュートンリングの最外周の直径を測定した。また、表面の平滑性を調べた。表1に測定結果を示す。重量平均分子量MWが5000以下のエポキシ樹脂の含有量は33wt%である保護膜組成物(R-2)のニュートンリングの最外周の直径は、シリカ粒子を未添加の保護膜組成物(S-2)と同じであり、シリカ粒子を添加した効果が認められなかった。

#### 【0044】比較例3

実施例1の方法に従い、シリカ粒子を含まない組成物

(S-1)100gに、オルガノシリカゾル；NPC-ST-30(日産化学製)を230gを加え、保護膜組成物(R-3)を作成した。この組成物(R-3)のシリカ粒子の含有量は70wt%である。得られた組成物(R-3)を用いて、前述した保護膜の作成方法に従い、SiO<sub>2</sub>をコーティングしたガラス板上に塗膜を形成した。得られた塗膜を40°CのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に10分間浸漬後、密着性試験を行なったところ、基盤目の剥離が生じ、耐薬品性に劣ることが確認された。

#### 【0045】実施例7

透明ガラス基板上に樹脂ブラックレジスト膜で遮光膜パターンを形成し、次に、赤色、緑色、青色の各着色剤を用いて顔料分散法でカラーフィルタパターンを遮光膜パターンの開口部に順次形成してカラーフィルタ基材を準備した。このカラーフィルタ基材上に実施例1と同じカラーフィルター保護膜用組成物(V-1)を、スピンドルにて、硬化後の膜厚が0.5~3μmになるように全面に塗布した。その後、80°Cの温度で5分加熱することにより溶剤を除去した後、200°Cで30分加熱することで硬化を完了させた。このようにして得られたカラーフィルターはその表面に存する5μm以下の異物周囲に生じるニュートンリングの最外周の直径が60μm以下であり、更に、表面は良好な平坦性と平滑性を有していた。

#### 【0046】

#### 【表1】

組成物	エポキシ樹脂		シリカ粒子	固形分に対するシリカ粒子含有量	ニュートンリング最外周の直径	表面平滑性	
	全エポキシ樹脂中MW:5000以下のエポキシの量	全エポキシ樹脂中カルボエポキシ(ESF-300)の量					
	wt%	wt%	種類	粒子径nm	wt%	μm	
S-1	100	52	なし	—	0	80	良
S-2	33	0	なし	—	0	70	良
V-1	100	52	NPC-ST-30(日産化学工業製)	13	50	40	良
V-2	100	52	NPC-ST-30(日産化学工業製)	13	30	40	良
V-3	100	52	NPC-ST-30(日産化学工業製)	13	10	50	良
V-4	100	52	DMAC-ST-ZL(日産化学工業製)	85	30	40	良
V-5	100	5	NPC-ST-30(日産化学工業製)	13	30	50	良
R-1	100	52	SO-25R(龍森製)	600	30	—	不良
R-2	33	0	NPC-ST-30(日産化学工業製)	13	40	70	不良

#### 【0047】

【発明の効果】本発明によれば、粒子状異物等の周囲での盛上り領域が小さく、換言すれば異物等周囲での膜厚の不均一領域が少ないLCDカラーフィルター保護膜用組

成物を供給することが可能となる。また、同保護膜用組成物を用いた硬化後の保護膜は、異物周囲での盛上り領域が小さく、異物により表示品位の低下が少ないLCDカラーフィルターの製作を可能とする。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-7コ-ト' (参考)
G 0 2 B	1/11	G 0 2 B	5/20 1 0 1 4 J 0 3 8
	5/20	G 0 2 F	1/1335 5 0 5
G 0 2 F	1/1335	G 0 2 B	1/10 A

(72)発明者 内宮 康夫  
千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株  
式会社電子材料開発センター内

F ターム(参考) 2H048 BB02 BB28 BB37  
2H091 FA02X FA02Y FA02Z FA50Y  
FB13 LA21 LA30  
2K009 AA12 CC09 CC33 CC42  
4J002 CD021 CD051 CD061 DJ016  
EL137 FA086 FD147 GH02  
GP00  
4J036 AA01 AD04 AD12 DA01 FA05  
JA05  
4J038 DB001 DB061 DB071 DB261  
DB271 HA446 KA03 KA20  
PB08 PB09

Original document

# COMPOSITION FOR COLOR FILTER PROTECTION FILM AND PRODUCTION METHOD FOR COLOR FILTER

Patent number: JP2002179993  
Publication date: 2002-06-26  
Inventor: KAZAMA SHINGO; SASAKI KENRYO; UCHIMIYA YASUO  
Applicant: NIPPON STEEL CHEMICAL CO  
Classification:  
- international: *C08G59/24; C08K3/36; C08L63/00; C09D7/12; C09D163/00; G02B1/11; G02B5/20; G02F1/1335; C08G59/00; C08K3/00; C08L63/00; C09D7/12; C09D163/00; G02B1/10; G02B5/20; G02F1/13; (IPC1-7): C09D163/00; C08G59/24; C08K3/36; C08L63/00; C09D7/12; G02B1/11; G02B5/20; G02F1/1335*  
- european:  
Application number: JP20000380422 20001214  
Priority number(s): JP20000380422 20001214

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2002179993

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an LCD color filter which hardly undergoes the degradation in quality due to particulate foreign matters etc.; and a composition which forms a protection film decreased in areas with nonuniform film thickness around particulate foreign matters. **SOLUTION:** This composition essentially contains (A) an epoxy resin having a wt. average mol.wt. (Mw) of 5,000 or lower and at least two epoxy groups, (B) silica particles having a maximum particle size of 3  $\mu$ m or lower and an average particle size of 500 nm or lower, and (C) a curing agent, the silica particle content being 5-60 wt.% of the solid content of the composition. When the composition is applied to a color filter on which spherical particles having a diameter of 5  $\mu$ m are present, so that a film having a thickness after curing of 0.5-3  $\mu$ m is formed, the outermost circumference of Newton rings observed in areas with nonuniform thickness appearing around the spherical particles is 60  $\mu$ m or lower.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide